Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die Einwirkung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure auf Benzol-azo-4-pyridin.

Auszug
aus einer Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Philosophischen Fakultät der
Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau
vorgelegt
und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

Walter Freigang.

Promotion: 25. Juli 1923.

Buchdruckerei G. Tobias, Gollendorf bei Patschkau.

Lebenslauf.

Ich, Walter Freigang, wurde am 15. August 1900 als ältester Sohn des Stadttierarztes Bruno Freigang und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Berndt in Patschkau / Schles. geboren. Ostern 1910 trat ich in das Kgl. Gymnasium meiner Vaterstadt ein, das ich im Juni 1918 mit dem Zeugnis der Reife verließ, als meine Einberufung zum Heeresdienst — beim Grenadier-Regiment Nr. 11 — erfolgte.

Am 3. Dezember 1918 wurde ich an der Universität Breslau immatrikuliert, konnte jedoch erst Ostern 1919, nach meiner Entlassung aus dem Heere, mein Studium der Chemie beginnen. Daneben beschäftigte ich mich mit dem Studium der Physik, der physikalischen Chemie und der Nationalökonomie. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 15. Februar 1921, das organische am 15. November desselben Jahres. An der Abfassung meiner gleich darauf begonnenen hier im Auszug vorliegenden Doktorarbeit war ich bis April 1923 beschäftigt.

Rigorosum bestanden am 13. Juni 1923.

Referent: Prof. Dr. Heinrich Biltz.
Prof. Dr. Ernst Koenigs.

A. Zscharn (Dissertation Breslau 1921) hat aus 4-Chlorpyridin und Phenylhydrazin das Benzol-hydrazo-4-pyridin dargestellt. Dieses zeigt die für Hydrazokörper typischen Eigenschaften, gibt aber keine Semidin-Umlagerung mit Mineralsäuren; nach meinen Beobachtungen selbst nicht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck.

Das Ausbleiben der in der Benzolreihe häufigen Semidin-Umlagerung ist bisher bei allen denjenigen Hydrazokörpern beobachtet worden, die mindestens einen Pyridinkern enthalten.

Durch Oxydation des Hydrazokörpers gelangte Zscharn zum Benzol-azo-4-pyridin. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure lieferte der Azokörper, während eine vorübergehende Violettfärbung der Lösung auftrat, einen weißen Stoff, dessen Konstitution Zscharn noch nicht ermittelt hatte. Man konnte das Hydrochlorid einer dem Benzol-hydrazo-4-pyridin isomeren zweisäurigen Base vermuten.

Die Aufklärung dieser Reaktion war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die ursprüngliche Annahme: Reduktion zum Hydrazokörper und darauffolgende Semidin-Umlagerung hat sich nicht bestätigt. Vielmehr findet neben der Reduktion des Benzol-azo-4-pyridins durch den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zum Hydrazokörper gleichzeitig Substitution des letzteren durch das frei werdende Chlor statt. Die Substitution erfolgt im Benzolkern und zwar in para-Stellung zur Hydrazogruppe. Der entstandene Stoff ist das 4-Chlor-benzol-hydrazo-4-pyridin-hydrochlorid, weiße Prismen vom Sm.-P. 243/44^0 (korr.)

Der Reaktionsmechanismus läßt sich über folgende Zwischenglieder erklären: Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein zweifach salzsaures Salz des Benzol-azo-4-pyridins, bei dem außer der Salzbildung am Pyridinstickstoff noch eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an ein Stickstoff-Atom der Azogruppe erfolgt, wodurch die violette Zwischenfarbe erklärt werden kann.

Durch Umlagerung ist hieraus unter gleichzeitigem Verschwinden der Farbe ein an einem Hydrazo-Stickstoff chlorierter Hydrazokörper entstanden zu denken, der indes sehr unbeständig ist und unter weiterer Umlagerung sofort in den im Benzolkern durch Chlor substituierten Hydrazokörper übergeht.

Durch Reduktion des salzsauren Chlor-hydrazokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde 4-Chlor-anilin als Spaltprodukt erhalten.

Die freie Base des 4-Chlor-benzol-hydrazo-4-pyridins, weiße Nadeln vom Sm.-P. 106/07^0 (korr.) reduziert saure Silbernitratlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Bei längerem Liegen an feuchter Luft, schneller beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge unter Luftzutritt, wird die Base glatt zum 4-Chlor-benzol-azo-4-pyridin — rotgoldene Nadeln vom Sm.-P. 99/100^0 (korr.) — oxydiert. Es handelt sich bei diesem Vorgang um „Autoxydation"; im Filtrate vom Azokörper konnte nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd mittels Titanylsulfat nachgewiesen werden.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf 4-Chlor-benzol-azo-4-pyridin erfolgt wiederum Reduktion zum Hydrazokörper und Substitution eines weiteren Benzolwasserstoffs durch Chlor, und zwar jetzt in ortho-Stellung zur Hydrazogruppe. Es bildet sich in glatter Reaktion 2,-4-Dichlor-benzol-hydrazo-4-pyridin-hydro-chlorid, weiße Prismen vom Sm.-P. 241/42^0 (korr.)

Die energische Reduktion des Dichlorhydrazokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte 2,-4-Dichlor-anilin als Spaltprodukt.

Die freie Base, Sm.-P. unscharf bei 135^0, wird gleichfalls durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung oxydiert zum 2,-4-Dichlor-benzol-azo-4-pyridin, Sm.-P. 110/11 (korr.); jedoch ist längeres Kochen mit

konzentrierter Lauge zu vermeiden, weil sonst Abspaltung des ortho-ständigen Chloratoms unter Ersatz durch Hydroxyl erfolgt.

Mit dem 2,-4-Dichlor-benzol-azo-4-pyridin ist die Grenze der Kernchlorierung erreicht, eine weitere Substitution durch Chlor ist nicht mehr möglich. Heiße rauchende Salzsäure wirkt nur reduzierend auf den Azokörper: es bildet sich das salzsaure 2-4-Dichlor-benzol-hydrazo-4-pyridin zurück.

Der Versuch, das 4-Chlor- und das 2,-4-Dichlor-benzol-hydrazo-4-pyridin aus 4-Chlor-pyridin und 4-Chlor-anilin bezw. 2,-4-Dichlor-anilin synthetisch aufzubauen, führte nicht zum gewünschten Ergebnis.

Mit derselben Leichtigkeit wie Salzsäure wirkt Bromwasserstoff auf Benzol-azo-4-pyridin ein. Ich gelangte über das bromwasserstoffsaure 4-Brom-benzol-hydrazo-4-pyridin, Sm.-P. 227° (korr.) und dessen freie Base, Sm.-P. 87/89° (korr.), zum 4-Brom-benzol-azo-4-pyridin, Sm.-P. 140/41° (korr.), und von diesem über das bromwasserstoffsaure 2,-4-Dibrom-benzol-hydrazo-4-pyridin, Sm.-P. 239° (korr.), und dessen freie Base, Sm.-P. 104/05° (korr.) zum 2,-4-Dibrom-benzol-azo-4-pyridin, Sm.-P. 138/39° (korr.). Aus diesem wird durch Salzsäure wie durch Bromwasserstoffsäure das bromwasserstoffsaure 2,-4-Dibrom-benzol-hydrazo-4-pyridin zurückgebildet.

Ein sowohl durch Chlor wie durch Brom substituierter Hydrazokörper, das 2-Chlor-4-Brom-benzol-hydrazo-4-pyridinhydrochlorid, Sm.-P. 246° (korr.), spaltet wie die freie Base, Sm.-P. 144°, bei längerem Kochen mit konzentrierter Lauge das Chloratom unter Ersatz durch Hydroxyl ab.

Weitere Versuche bezweckten die Darstellung des Benzol-hydrazo-2-pyridins, was durch Einwirkung von 2-Chlor-pyridin auf Phenylhydrazin nicht gelang. Bei der Reaktion bildet sich in reichlicher Menge Chlorammonium neben Ammoniak, über dessen Entstehung sichere Anhaltspunkte fehlen.

Für die Gewinnung des 2-Chlor-pyridins liefert die Diazotierung des 2-Amino-pyridins in hochkonzentrierter Salzsäure die besten Ausbeuten.

Die Bildung von 2-Chlor-pyridin wurde auch bei der Diazotierung des 2-Pyridyl-nitramins beobachtet, sowie beim Kochen des Nitramins mit rauchender Salzsäure — „Autodiazotierung" —. Hierbei lagert sich außerdem ein Teil des 2-Nitramins in die beiden isomeren Amino-nitro-pyridine um.

Die Bildung von Ammoniak und Chlorammonium wurde auch bei der Einwirkung von 1 Mol Hydrazinhydrat auf 2 Mol 2-Chlor-pyridin beobachtet, ohne daß hierbei 2-Hydrazo-pyridin entsteht.

Dagegen haben R. Fargher und R. Furness [Soc. 107, 688 (1915)] aus 2-Chlor-pyridin und dem 20fachen Ueberschuß an Hydrazinhydrat glatt das 2-Pyridyl-hydrazin erhalten.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.